



Europäisches Patentamt

⑯

European Patent Office

Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer:

**0 135 727**

A1

⑯

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑯ Anmeldenummer: 84109153.1

⑯ Int. Cl. 4: **C 08 F 20/44**

⑯ Anmeldetag: 02.08.84

⑯ Priorität: 05.08.83 DE 3328276

⑯ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,  
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 03.04.85  
Patentblatt 85/14

⑯ Erfinder: Krakay, Tibor, Dr., Lenzfriederstrasse 14,  
D-8000 München 19 (DE)  
Erfinder: Poggi, Tatjana, Alte Schule Mitterfecking,  
D-8424 Saal (DE)  
Erfinder: Schubert, Ernst, Dr., Traubenbergweg 15,  
D-8420 Kelheim/Donau (DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL

⑯ Polyacrylnitrile mit geringem K-Wert, Verfahren zu ihrer Herstellung und geeignete Verwendung.

⑯ Die Erfindung betrifft Homo- und Copolymerisate des Acrylnitrils mit sehr geringen K-Werten nach Fikentscher von 34–15 und einem Gesamtgehalt an Sulfonat- und Sulfat-Endgruppen, die nicht von entsprechend substituierten Comonomeren stammen, von 250 bis 1000 Milliäquivalent pro Kilogramm Polymerisat, wobei 180 bis 900 Milliäquivalent pro Kilogramm als Sulfonatendgruppen vorliegen sowie geeignete halbkontinuierliche oder kontinuierlich Fällungspolymerisationsverfahren zu ihrer Herstellung mittels Redoxsystem in wässrigem Medium.

Die erhaltenen Polymerisate können zu geformten Körnern extrudiert werden. Sie sind insbesondere nach einer Hydrolyse als Emulgatoren und Tiefbohrhilfsmittel verwendbar.

EP 0 135 727 A1

Polyacrylnitrile mit geringem K-Wert, Verfahren zu ihrer Herstellung und geeignete Verwendung

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymerisaten des Acrylnitrils mit extrem niedrigen K-Werten von 34 bis 15 sowie die dabei erhaltenen Produkte und ihre Verwendung.

5

Homopolymerisate und Copolymerisate des Acrylnitrils mit hohem Molekulargewicht werden in der Industrie großtechnisch hergestellt. Sie dienen vor allen als Rohstoff für die Herstellung von Fasern und Fäden. Der K-Wert dieser hochmolekularen Polymerisate liegt in der Regel bei 10 80 bis 90. Die Herstellung der Polymerisate erfolgt überwiegend nach dem Verfahren der Fällungspolymerisation in wässrigem Medium. Üblicherweise bevorzugt man das Verfahren der Redox-Polymerisation, wobei ein Radikalspender - eine 15 anorganische Perverbindung - zusammen mit einem Reduktionsmittel eingesetzt werden.

Zum Begriff und zur Bestimmung des K-Wertes siehe Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932), 58.

20 Homopolymerisate und Copolymerisate des Acrylnitrils mit niedrigem Molekulargewicht sind bereits öfters beschrieben worden. Ein Vergleich der dabei erhaltenen Resultate ist jedoch mühsam, da die Berechnung der viskosimetrisch ermittelten Molekulargewichte  $M_v$  aus der viskosimetrisch 25 bestimmten Grenzviskositätszahl  $\bar{\eta}_7$  nach den verschiedensten Gleichungen erfolgte. Manche Autoren haben statt der viskosimetrisch ermittelten Werte auf osmometrische Bestimmungen zurückgegriffen und Molekulargewichte  $M_n$  als Zahlenmittel angegeben. Bekanntlich stimmen die 30 Werte für die Molekulargewichte  $M_v$  und  $M_n$  nur in den seltensten Fällen überein, der Wert für  $M_n$  kann beispielsweise nur die Hälfte von dem Wert  $M_v$  ausmachen. Im vorliegenden Text wurde zur Charakterisierung der durch-

schnittlichen Molekülgröße die Kennzahl "K-Wert" nach Fikentscher verwendet. Sie ist die in der Technik allgemein übliche Kennzahl für Acrylnitrilpolymerivate.

- 5 In Colloid and Polymer Science 256, 1027 (1978) wird bereits die Herstellung von Acrylnitril-Homopolymerisaten mit niedrigen Molekulargewichten  $M_v$  von 21.690 bis 8.650 beschrieben. Die Polymerisation wird nach dem Lösungspolymerisations-Verfahren in Dimethylformamid unter Verwendung einer organischen Azoverbindung als Radikalspender durchgeführt. Das Endprodukt fällt bei diesem Verfahren in Lösung an und muß noch aufwendig isoliert werden. Derartige Polymerivate weisen keine Sulfonat- und/oder Sulfat-Endgruppen auf.
- 10 15 Ein weiteres Lösungspolymerisations-Verfahren zur Herstellung niedrig molekularer Polyacrylnitrile mit Molekulargewichten  $M_v$  von ca. 30 000 bis 2 000 wird auch in der US-PS 2 763 636 beschrieben. Die Polymerisation erfolgt in konzentrierten Salzlösungen z.B. Zinkchlorid-Lösungen mit  $H_2O_2$  bzw.  $K_2S_2O_8$  als Katalysator. Es wird jedoch ohne Reduktionsmittel in Gegenwart von  $Cu^{2+}$ -Ionen gearbeitet.
- 20

Auch die in US-PS 3 208 962 beschriebenen Homo- und Copolymerivate des Acrylnitrils sind nach Lösungspolymerisationsverfahren in konzentrierten Zinkchloridlösungen mittels  $H_2O_2$  und Oxsäuren des Chlors hergestellt worden. Wie bei den oben beschriebenen Verfahren ist das Endprodukt nur aufwendig isolierbar, die Rückgewinnung der eingesetzten Salzlösungen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden.

In der deutschen Auslegeschrift 26 55 714 werden Verfahren zur Herstellung von Homopolymerisaten des Acrylnitrils mit sehr niedrigen K-Werten beschrieben, die auch nach einem Verfahren der Fällungspolymerisation hergestellt werden. Als Reaktionsmedium wird jedoch eine Mischung aus Isopropanol und Wasser eingesetzt und die Polymerisation

diskontinuierlich ausgeführt. Die Anwesenheit von Isopropanol in der Reaktionsmischung erschwert die Rückgewinnung des nicht umgesetzten monomeren Acrylnitrils, da statt Acrylnitril und Wasser ein Dreikomponentensystem jetzt destillativ getrennt werden muß. Bei dieser Vorliteratur wird  $H_2O_2$  als Katalysator und Hydroxylamin- bzw. Hydrazinsalze als Aktivator beschrieben. Diese Reduktionsmittel führen infolge ihrer Giftigkeit zu Umweltschutzproblemen in den Abwässern. Außerdem enthalten die obigen Polymere keine 10 Sulfonat- und/oder Sulfat-Endgruppen im Kettenmolekül.

In der deutschen Patentschrift 2 318 609 wird die Herstellung von Homo- und Copolymerisaten des Acrylnitrils nach dem Verfahren der Fällungspolymerisation beschrieben. Als 15 Reaktionsmedium dient Wasser, es wird mit einem Persulfat-Katalysator und einem Pyrosulfit-Aktivator gearbeitet. Das Verfahren führt jedoch nur zu Polymerisaten bis zu einem K-Wert von 35. Nachteilig ist auch, daß nur in verdünnten wässrigen Lösungen bei niedrigen Acrylnitril-Konzentrationen 20 von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionsmischung, gearbeitet wird, was zwangsläufig zu niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten führt. Die Polymerisation wird in Abwesenheit von Eisenionen durchgeführt, man gibt der Reaktionsmischung, Polyphosphate zu, die als Komplexbildner für Eisen und 25 Schwermetallspuren dienen. Auch in der US-PS 3 488 336 werden niedermolekulare Acrylnitril-Homopolymerisate beschrieben, die durch eine diskontinuierliche Fällungspolymerisation in wässrigem Medium bei pH-Werten > 4 mittels Persulfat-Katalysatoren ohne Anwendung von Aktivatoren 30 und Beschleunigern hergestellt wurden. Die sehr niedrigen Molekulargewichte werden nur dadurch erreicht, daß die Polymerisation des Acrylnitrils in sehr großer Verdünnung bei Monomerkonzentrationen von 0,05 bis 0,5 Gew.-% und sehr langen Reaktionszeiten durchgeführt wird. Die Ausbeuten betragen maximal 23 %, daraus errechnet sich eine Raum-Zeit-Ausbeute von nur 0,01 bis 0,2 g Polymerisat pro Liter Reaktionslösung und Stunde. Somit ist die angegebene Methode 35

für ein technisches Verfahren ungeeignet. Die erhaltenen Polymerisate enthalten darüberhinaus praktisch keine Sulfonat-Endgruppen.

5 Sowohl in der DE-PS 2 318 609 als auch in der US-PS 3,488,336 wird betont, daß man niedermolekulare Polyacrylnitrile nur dann erhalten kann, wenn die Polymerisation des Acrylnitrils in sehr verdünnter wäßriger Lösung durchgeführt wird.

10 Es bestand daher immer noch die Aufgabe, Acrylnitrilhomopolymerisate herzustellen, die sehr niedrige K-Werte und einen hohen Gehalt an stark sauren Endgruppen aufweisen und dazu ein Verfahren auszuarbeiten, das großtechnisch durchgeführt werden kann, sich möglichst an das in der Industrie im großen Rahmen betriebene Fällungspolymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyacrylnitrilen als Faserrohstoff anlehnt, keine neuen bzw. weiteren Chemikalien benötigt als dies zur Herstellung

15 der bekannten Polyacrylnitrilrohstoffe notwendig ist, die Notwendigkeit einer Trennung von Dreifachgemischen bei der Aufarbeitung der Reaktionslösungen vermeidet und die Herstellung von Acrylnitrilpolymerisaten mit sehr hohem Gehalt an Sulfonat und Sulfat-Endgruppen bereits ohne jeden Zusatz von entsprechend substituierten Comonomeren gestattet.

20

25

Es wurde nun überraschend gefunden, daß entgegen den Lehren des Standes der Technik es doch möglich ist, Acrylnitrilhomo- und -copolymerisate mit dem gewünschten sehr niedrigen K-Wert von 34 bis 15 und sehr hohem Anteil an Sulfonat- und Sulfat-Endgruppen herzustellen und zwar unter Einsatz sehr hoher Monomerkonzentration nach dem Verfahren der Fällungspolymerisation in wäßriger Lösung mittels eines Redox-Systems. Bei dem gefundenen Verfahren kann mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten gearbeitet werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher u.a. ein kontinuierliches oder halbkontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Acrylnitrilhomopolymerisaten mit mindestens 60 Gew.-% Acrylnitril-Einheiten und bis zu 40 Gew.-% mit 5 Acrylnitril copolymerisierbaren Einheiten, die K-Werte nach Fikentscher von 34 bis 15 aufweisen. Diese K-Werte entsprechen mittleren Molekulargewichten  $M_v$  (aufgrund von viskosimetrischen Messungen) von etwa 10 000 bis 2 700. Diese Werte wurden nach Marzolph und Scholtan, Makromolekulare Chemie 10 57, 52 (1962) berechnet. Diese Polymerisate werden nach dem Verfahren der Fällungspolymerisation unter Einsatz hoher Monomerkonzentrationen von 12 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 27 % bezogen auf die in der gleichen 10 Zeiteinheit zudosierten Gesamtmengen an Wasser und Monomeren in wäßrigem Medium mittels eines Redox-Systems kontinuierlich oder halbkontinuierlich polymerisiert, 15 wobei das Redox-System aus Persulfat-Katalysator in Konzentrationen von 0,5 bis 2,5 Gew.-% (gerechnet als  $S_2O_8^{2-}$ ), aus Sulfit-Aktivator in Konzentrationen von 5 bis 25 Gew.-% 20 (gerechnet als  $S_2O_5^{2-}$ ) und Eisenionen als Beschleuniger in Konzentrationen von  $6 \times 10^{-4}$  bis  $2 \times 10^{-2}$  Gew.-%, bezogen jeweils auf die in der gleichen Zeiteinheit zudosierten Menge an Wasser, besteht, das Gewichtsverhältnis von Persulfat zu Pyrosulfit von 1:2 bis 1:30 variiert 25 und die mittlere Verweildauer der Monomeren in der Reaktionsmischung während der Polymerisation 1 bis 4 Stunden, bevorzugt 1,5 bis 2,5 Stunden beträgt. Bevorzugt wird der Einsatz von Kaliumpersulfat als Katalysator, Natriumpyrosulfit als Aktivator und Mohr'schem Salz als Lieferant 30 der Eisenionen. Die Polymerisationstemperatur beträgt üblicherweise 30 bis 65 °C, bevorzugt zwischen 45 und 60 °C. Als Comonomeres kann jede mit Acrylnitril copolymerisierbare Verbindung eingesetzt werden. Bevorzugte Comonomere sind Methylacrylat und Vinylacetat. Die Raum-Zeit-Ausbeute 35 bei der Polymerisation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt 25 bis 105, vorzugsweise 50 bis 95 g/l·h und ist somit um ein Vielfaches größer als die Raum-Zeit-Ausbeute von Verfahren gemäß dem Stande der Technik.

Die erfindungsgemäßen Acrylnitrilhomo- und -copolymerisate mit den gewünschten niedrigen K-Werten von 34 bis 15 werden nur dann erhalten, wenn die folgenden 5 Parameter innerhalb der geforderten Grenzen eingehalten werden:

- 5 Konzentration an Persulfat - Katalysator
- 6 Konzentration an Sulfit-Aktivator
- 7 Konzentration an Eisenionen als Beschleuniger
- 8 Verhältnis Persulfat zu Pyrosulfit und
- 9 Verweilszeit der Monomeren in der Reaktionsmischung.
- 10 Werden die angegebenen Werte der Bereiche überschritten, so wird bei einem höheren Aufwand kein weiterer technischer Effekt erzielt. Werden die angegebenen unteren Grenzen der Bereiche dieser 5 Parameter unterschritten, so erhält man keine Polymerisate mehr mit den gewünschten K-Werten von 15 unter 34.
- 11 Es ist selbstverständlich, daß die Parameter in ihren oben angegebenen Grenzen nicht willkürlich gewählt werden können, Sie sind von einander abhängig und müssen deshalb aufeinander abgestimmt werden, um die gewünschten Polymerisate mit K-Werten  $\leq 34$  zu erhalten. Hierzu sollen neben den Angaben in den Beispielen die folgenden Richtlinien dienen.

- 12 Bei Einsatz geringerer Katalysatormengen ist die Beschleuniger-Konzentration zu erhöhen und bei einer hohen Aktivatorkonzentration (erhöhtes Katalysator/Aktivator-Verhältnis) zu arbeiten.

- 13 Bei Anwendung eines geringen Katalysator/Aktivator-Verhältnisses müssen hohen Konzentrationen an Katalysator und Beschleuniger eingesetzt werden.
- 14 Eine geringe Menge an Eisenionen erfordert längere Verweilszeiten und hohe Einsatzmengen von Katalysator und Aktivator sowie ein hohes Katalysator/Aktivator-Verhältnis.

- 15 Bei einer kürzeren Verweilzeit muß mit hohen Mengen an Katalysator, Aktivator und Beschleuniger sowie einen

hohen Katalysator/Aktivator-Verhältnis gearbeitet werden.

Eine Verringerung der Monomerkonzentration führt allgemein zu Polymerisaten mit niedrigerem K-Wert.

5 Bei Verwendung von reinem Acrylnitril an Stelle einer Mischung aus Acrylnitril und Comonomer(en) fällt der K-Wert des daraus hergestellten Polymerisats ebenfalls.

10

Die Einhaltung des Bereiches der Monomerkonzentration von 12 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die in der gleichen Zeit-15 einheit zudosierte Gesamtmenge an Wasser und Monomeren, gewährleistet eine rationelle technische Fertigung. Bei einem Überschreiten der Grenze ist eine vernünftige Hand-1 habung der immer zäher werdenden Reaktionsmischung nicht mehr mit Sicherheit gewährleistet, bei einem Unterschreiten 20 der Grenze von 12 % vermindert sich die Raum-Zeit-Ausbeute so stark, daß eine technische Realisierung nicht mehr sinnvoll erscheint.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyacrylnitrile mit 25 K-Werten von 34 bis 15 zeichnen sich durch einen sehr hohen Gesamtgehalt an Sulfonat- und Sulfat-Endgruppen von 250 bis 1000 Milliäquivalent/kg Polymerisat bei Gehalten an Sulfonatendgruppen von 180 bis 900 Milliäquivalent/kg Polymerisat aus. Dieser Bereich entspricht einem Gesamt-30 gehalt an  $-SO_3Na$  und  $-OSO_3Na$  von ca. 2,5 bis über 10 Gew.-%. Hierbei ist darauf hinzuweisen, daß es sich bei diesen Angaben jeweils um Gehalte an Endgruppen handelt. Diese Werte werden also erreicht ohne den Zusatz von Comonomeren die bereits entsprechende Gruppen im Molekül enthalten.

35

Die bei den erfindungsgemäß durchgeführten Polymerisationen erhaltenen Suspensionen können durch Filtration oder Zentrifugieren getrennt werden und fallen damit als wasserhaltige Kuchen an. Es wurde beobachtet, daß die

5 Polymerteilchengröße mit fallendem K-Wert stark abnimmt. Trennungs- und Waschprobleme treten jedoch nicht auf, sofern statt Filterapparaten Zentrifugen eingesetzt werden. Im Gegensatz zu Polyacrylnitril mit hohem K-Wert sind die erfindungsgemäßen Produkte nicht nur in den aprotischen

10 Lösungsmitteln wie z.B. Dimethylformamid löslich, sondern auch in Mischungen von z.B. Acetonitril mit Wasser. 10 %ige Polymerlösungen in Dimethylformamid gelieren erst nach Zusatz von ca. 25 % Wasser. Diese erstaunliche Abweichung gegenüber den bekannten Acrylnitrilpolymeren wird bedingt durch den

15 hohen Gehalt an Sulfonat- und Sulfat-Endgruppen.

Aufgrund dieser Eigenschaften sind die erfindungsgemäßen Produkte geeignet als Komponenten von Anstrichsystemen und Überzügen. Die Polymerivate sind bereits in der Form

20 des wasserhaltigen Filterkuchens leicht zu geformten Körpern extrudierbar.

Unterwirft man die erfindungsgemäßen Polymerivate beispielsweise einer alkalischen Hydrolyse, so erhält man in

25 Abhängigkeit von Alkali/Polymerat-Verhältnis sowie von der Verseifungszeit Polyacrylate, die im Molekül jedoch noch Reststickstoff in Form von schwer hydrolysierbaren Heterocyclen enthalten.

30 Diese Hydrolyseprodukte eignen sich als Emulgatoren, Dispergatoren und Hilfsmittel insbesondere als Ablagerungsverhinderer (scale inhibitors) bei Tiefbohrungen und bei der Erdölförderung. Insbesondere bei den mit Erdöl anfallenden Wassermengen werden häufig sehr stark salzhaltige Wässer

35 beobachtet, die große Mengen an zunächst noch gelösten Calcium- und Magnesiumverbindungen enthalten. Dieser hohe

Gehalt an Calciumverbindungen führt jedoch leicht zu einem Verlegen bzw. Verstopfen der Förderrohrleitungen.

Die National Association of Corrosion Engineers (NACE) 5 hat Testmethoden standardisiert, die eine Prüfung von Verbindungen gestatten, die in der Lage sein sollen, eine Abscheidung bzw. ein Ausfällen von Calciumcarbonat bzw. Calciumsulfat aus entsprechenden Lösungen oder Solen zu verhindern. In den nachfolgenden Beispielen wurde der 10 NACE-Standard TM 03-74 als Testmethode angewandt. Dabei ergab sich, daß bereits außerordentlich geringe Mengen von z.B. 0,5 bis 1 ppm einer ca. 15 %igen wäßrigen Lösung eines Hydrolyseprodukts der erfindungsgemäßen Polymerisate genügen, um eine Calciumsulfat-Abscheidung unter 15 den gewählten Bedingungen vollständig zu verhindern. Schwieriger gestaltet sich die Verhinderung von Ablagerung von Calciumcarbonat. Hier sind nach den durchgeföhrten Untersuchungen etwa 5 ppm der 15 %igen Hydrolysatlösung erforderlich, um wenigstens 60 % des sonst ausfallenden 20 Calciumcarbonats in Lösung zu halten.

Natürlich ist es möglich, die erfindungsgemäßen Produkte auch einer sauren Hydrolyse zu unterwerfen. Unter diesen Umständen wird jedoch meist ein höherer Reststickstoff- 25 gehalt beobachtet als bei der alkalischen Verseifung, was vermutlich auf eine höhere Beständigkeit der bei der Hydrolyse entstandenen Acrylamidgruppen zurückzuföhren ist. Werden beispielsweise Copolymerisate des Acrylnitrils mit Vinylacetat einer sauren Verseifung unterworfen, so kann 30 es zur Ausbildung von Fünfringlactonen oder aber kettenvernetzenden Reaktionen über Lactonbrücken kommen.

Zur weiteren Verdeutlichung der Erfindung sollen die nachfolgenden Beispiele dienen. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich Teil- und Prozentangaben auf Gewichtseinheiten. Es wurden folgende Meß- bzw. Bestimmungsmethoden angewandt:

Die K-Werte der obigen Polymerisate wurden nach Bestimmung der  $\eta_{rel}$ -Werte an Lösungen von 0,5g Polymerisat in 100 ml Dimethylformamid bei 20°C mit Hilfe von Ubbelohde-Viskosimetern mit hängendem Kugelniveau, nach den Formeln von Fikentscher, Cellulosechemie 13, (1932), 58ff berechnet. Die Ermittlung der Molekulargewichte  $M_v$  erfolgte nach den Formeln von Marzolph und Scholtan in "Makromolekulare Chemie 57, 52ff (1962)". Die Bestimmung der Grenzviskositätszahl  $[\eta]$  erfolgte ebenfalls mit Hilfe von Ubbelohde-Viskosimetern an unterschiedlich konzentrierten Lösungen in Dimethylformamid bei 20°C.

Die Bestimmung der Gesamtmenge an stark sauren Gruppen (Sulfonat- und Sulfat-Gruppen) erfolgte mit Hilfe verschiedener Ionenaustauschersäulen. Dazu werden beispielsweise 5 g des zu untersuchenden Polymerisats in 500 ml Dimethylformamid gelöst und über eine erste Ionenaustauschersäule mit 100 ml eines stark sauren Austauscherharzes (R) Levatit S 100 der Firma Bayer AG) gegeben. Das 20 erhaltene Eluat wird dann über einen zweiten Ionenaustauscher mit 100 ml Mischbettharz aus stark sauren und stark basischen Ionenaustauscherharzen (Levatit S 100/ (R) Duolite A 101D der Firma Diamond Shamrock) und anschließend nochmals über 100 ml eines stark sauren Ionenaustauschers gegeben. Durch die Verwendung des Mischbett- 25 austauschers werden sämtliche nicht an dem Polymerisat gebundenen Salze aus der zu untersuchenden Lösung entfernt.

Der Gesamtgehalt an stark sauren Sulfonat- und Sulfat- 30 Endgruppen ergibt sich dann durch potentiometrische nicht wäßrige Titration einer vorgegebenen Menge an Eluat, das nach Passage durch die dritte Ionenaustauschersäule erhalten wird. Parallel dazu wird eine Trocken-gehaltsbestimmung von ca. 20 g Eluat durchgeführt, wobei 35 die entsprechende Probe in einem Vakuumtrockenschrank bei Temperaturen zwischen 100 und 120°C getrocknet wird.

Zur Bestimmung der an das Polymerisat direkt gebundenen Sulfonatgruppen wird das zu untersuchende Polymerisat zunächst einer sauren wäßrigen Hydrolyse unterworfen. Dazu werden beispielsweise 15 g des Polymerisatpulvers mit 100 ml einer 0,2 %igen wäßrigen Oxalsäurelösung ver-

5 setzt und 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung wird anschließend filtriert, der Rückstand sorgfältig mit heißem destillierten Wasser säurefrei ge-  
waschen, mit Alkohol nachbehandelt und bei 60°C getrocknet.

10 Von dieser hydrolysierten gewaschenen und getrockneten Probe, die jetzt nur noch Sulfonatgruppen enthält, da die Sulfatestergruppen abgespalten worden sind, wird wie vorher beschrieben, eine ca. 1 %ige Lösung in Dimethyl-  
förmamid hergestellt und der Gehalt nach Passieren durch

15 das Ionenaustauschersäulen-System und anschließende potentiometrische Titration sowie getrennte Trockenwert-  
bestimmung, analysiert.

Der Gehalt an Sulfatgruppen ergibt sich als Differenz aus dem Gesamtgehalt aus Sulfonat und Sulfatgruppen  
20 abzüglich dem getrennt bestimmten Gehalt an Sulfonatgruppen. Bei den durchgeföhrten Polymerisationen wurde stets destilliertes oder vollentsalztes Wasser eingesetzt.

Beispiel 1

In einem 5 l-Vierhalsglaskolben, der mit Doppelflügelrührer und Auslauf versehen war, wurden nach Verdrängung der Luft durch  $\text{CO}_2$ , 2622 ml destilliertes Wasser, 264 mg  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 8,2 ml einer 10 %igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 12,2 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  gelöst in 600 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und 146,4 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  gelöst in 970 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  vorgelegt. Die Mischung wurde auf 55°C aufgeheizt und mit Hilfe eines Thermostaten bei dieser Temperatur gehalten. Nach Erreichen der vorgegebenen Temperatur wurde mit der kontinuierlichen Dosierung der folgenden vier Dosierflüssigkeiten begonnen. Pro Stunde wurden dosiert

1. 611 ml Monomermischung, bestehend aus 585 ml Acrylnitril und 26 ml Acrylsäuremethylester
2. 1166 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$ , darin enthalten 93,4 mg  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 2,8 ml einer 10 %igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
3. 8,6 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  gelöst in 160 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und
4. 103,2 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  gelöst in 160 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Aus dem Reaktionskolben wurden kontinuierlich 2100 ml Polymersuspension pro Stunde mit Hilfe einer Schlauchpumpe entnommen, wodurch das Reaktionsvolumen und die mittlere Verweilzeit der Reaktanten während der Polymerisation konstant gehalten wurden.

Die Polymerisation sprang nach ca. 15 Minuten an, was durch eine Trübung der Lösung beobachtet werden konnte, das Polymerisationsgleichgewicht wurde innerhalb von 8 Stunden erreicht, wonach der K-Wert, die Polymerausbeute, die Teilchenform und die Polymereigenschaften konstant blieben. Der pH-Wert der Reaktionslösung wurde zu 2,87 gemessen. Die entnommene Polymersuspension wurde in einem zweiten Kolben mit Hilfe einer 5 %igen NaOH-Lösung neutralisiert, damit auch die Polymerisation abgestoppt, das Polymerisat durch Filtration bzw. Zentrifugieren isoliert mit Wasser gewaschen und bei 40°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Der K-Wert des erhaltenen Copolymerisats betrug 34, das Molgewicht  $M_v$  ca. 9000. Die Polymerausbeute betrug 80 %, die Raum-Zeit-Ausbeute 95 g Polymerisat/1 h. Das Polymer enthielt 1,04 % Schwefel, 260 mÄq/kg stark saure Sulfonat- und Sulfatgruppen davon 190 mÄq/kg Sulfonatgruppen.

Ein Abstoppen der Polymerisationsreaktion ist natürlich auch durch Zusatz anderer bekannter Verbindungen wie z.B. Hydrochinon möglich, insbesondere wenn auf eine Neutralisation der Reaktionslösung verzichtet werden soll.

### Beispiel 2

Es wurde wie unter Beispiel 1 gearbeitet, jedoch in der Vorlage 292,8 g  $Na_2S_2O_5$  gelöst in 970 ml dest. Wasser eingesetzt. Die anderen Komponenten blieben unverändert.

Die stündlichen Dosierungen betrugen:

1. 611 ml Monomergemisch wie im Beispiel 1,
2. 1006 ml dest.  $H_2O$ , enthaltend 93,4 mg  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  und 2,8 ml 10 %ige  $H_2SO_4$
- 20 3. 8,6 g  $K_2S_2O_8$  gelöst in 160 ml dest.  $H_2O$
4. 206,4 g  $Na_2S_2O_5$  gelöst in 320 ml dest.  $H_2O$

Der pH-Wert der Reaktionsmischung im Gleichgewicht betrug 2,74.

25 Es wurde ein Copolymerisat mit dem K-Wert 31, einem Molgewicht  $M_v$  von ca. 7300 in einer Ausbeute von 66 % und einer Raum-Zeit-Ausbeute von 78 g Polymer/1 h erhalten. Der Schwefelgehalt betrug 1,42 %, der Gehalt an Sulfonat- und Sulfat-Endgruppen 367 mÄq/kg, der Sulfonat-Endgruppengehalt allein 265 mÄq/kg.

### Beispiel 3

Es wurde wie im Beispiel 1 gearbeitet, jedoch mit veränderten Vorlagemengen und Dosierflüssigkeiten. Die Vorlage bestand aus 2622 ml dest.  $H_2O$ , 264 mg  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ , 35 8,2 ml einer 10 %igen  $H_2SO_4$ , 15,2 g  $K_2S_2O_8$  gelöst in 600 ml  $H_2O$  und 364,8 g  $Na_2S_2O_5$  gelöst in 970 ml  $H_2O$ . Es wurden stündlich dosiert:

1. 611 ml Monomergemisch wie in Beispiel 1

2. 526 ml  $H_2O$  mit 93,4 mg  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  und 2,8 ml 10 %iger  $H_2SO_4$
3. 10,8 g  $K_2S_2O_8$  gelöst in 320 ml  $H_2O$
4. 259,2 g  $Na_2S_2O_5$  gelöst in 640 ml  $H_2O$
5. Im stationären Zustand wurde ein pH-Wert der Reaktionslösung von 2,73 gemessen. Das erhaltene Copolymerisat wies einen K-Wert von 28 und ein Molgewicht  $M_v$  von ca. 6300 auf, die Polymerausbeute betrug 54 %, die Raum-Zeit-Ausbeute 64 g Polymerisat/l h. Das Polymer enthielt 1,64 % Schwefel,
10. Gesamtgehalt an stark sauren Gruppen 424 mÄq/kg davon 292 mÄq/kg Sulfonatgruppen.

Beispiel 4

Das Beispiel 3 wurde wiederholt, wobei jedoch als Monomer nur Acrylnitril eingesetzt wurde. Die Vorlage entsprach dem Beispiel 3, die Zusammensetzung der Dosierflüssigkeiten und die Dosiermengen änderten sich nur geringfügig:

1. 614,4 ml Acrylnitril
2. 522,7 ml  $H_2O$  mit 93,2 mg  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  und 2,9 ml 10 %ige  $H_2SO_4$
3. 10,8 g  $K_2S_2O_8$  gelöst in 320 ml Wasser
4. 259,2 g  $Na_2S_2O_5$  gelöst in 640 ml Wasser.

Im stationären Zustand wurde ein pH-Wert von 2,78 in der Reaktionsmischung gemessen. Das erhaltene Homopolymerisat wies einen K-Wert von 23 auf, das Molgewicht  $M_v$  betrug ca. 5000. Es wurde eine Polymerausbeute von 58 % und eine Raum-Zeit-Ausbeute von 68 g/l h gefunden. Der Schwefelgehalt im Polyacrylnitril betrug 2,19 %, der Gesamtgehalt an Sulfonat- und Sulfatgruppen 563 mÄq/kg, davon waren 451 mÄq/kg Sulfonatgruppen.

Beispiel 5

Die Vorlage wurde wie unter Beispiel 3 angegeben eingesetzt, dosiert wurden die folgenden Flüssigkeitsmengen:

35. 1. 520,8 ml Acrylnitril
2. 619,2 ml Wasser mit 99,0 mg  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  und 3,1 ml 10 %iger  $H_2SO_4$
3. 10,8 g  $K_2S_2O_8$  gelöst in 320 ml Wasser
4. 259,2 g  $Na_2S_2O_5$  gelöst in 640 ml Wasser

Der pH-Wert der Reaktionslösung im stationären Zustand betrug 2,75. Es wurde ein Homopolymerisat mit einem K-Wert von 19,5, mit einem Molgewicht  $M_v$  von ca. 4000 erhalten.

Die Polymerausbeute betrug 50 %, die Raum-Zeit-Ausbeute

5 50 g Polymer/1 h. Der Schwefelgehalt des Polymerisats wurde zu 2,61 % bestimmt.

#### Beispiel 6

Beispiel 5 wurde wiederholt mit verminderter Monomereinsatz. Die Vorlage blieb unverändert, dosiert wurden pro

Stunde:

1. 449,5 ml Acrylnitril
2. 687,4 ml Wasser mit 103,5 mg  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 3,1 ml 10 %ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 15 3. 10,8 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  gelöst in 320 ml Wasser
4. 259,2 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  gelöst in 640 ml Wasser

Der pH-Wert der Reaktionsmischung betrug im stationären Zustand 2,75. Das erhaltene Homopolymerisat wies einen

K-Wert von 18 und ein Molekulargewicht  $M_v$  von ca. 3500

20 auf. Die Polymerausbeute betrug ca. 56 %, die Raum-Zeit-Ausbeute 48 g/l h, der Schwefelgehalt 2,90 %.

#### Beispiel 7

Die gewählte Vorlage entsprach der des Beispiels 3, dosiert wurden:

1. 303,9 ml Acrylnitril
2. 832,6 ml Wasser mit 112,6 mg  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 3,5 ml einer 10 %igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$
3. 10,8 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  gelöst in 320 ml Wasser
- 30 4. 259,2 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  gelöst in 640 ml Wasser.

Der pH-Wert im stationären Zustand betrug 2,63. Das erhaltene Homopolymerisat wies einen K-Wert von 15,5 und ein Molgewicht  $M_v$  von ca. 2700 auf. Der Schwefelgehalt betrug 4,56 %, die Gesamtmenge an stark sauren Gruppen

35 986 mÄq/kg davon 871 mÄq Sulfonatgruppen/kg. Die Polymerausbeute betrug etwa 42 %, die Raum-Zeit-Ausbeute 24,5 g/l h.

Beispiel 8

Es wurde wie bei den vorhergehenden Beispielen mit der Vorrichtung gemäß Beispiel 1 gearbeitet. Als Vorlage dienten 2022 ml Wasser mit 2640 mg  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 8,2 ml einer 10 %igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 18,3 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  gelöst in 600 ml Wasser und 549,0 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  gelöst in 1570 ml Wasser. Pro Stunde wurden die folgenden Mengen zudosiert:

1. 303,9 ml Acrylnitril
2. 672,6 ml Wasser mit 1126 mg  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- 10 und 3,5 ml einer 10 %igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$
3. 12,9 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  gelöst in 320 ml Wasser
4. 387,0 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  gelöst in 800 ml Wasser

Der pH-Wert der Reaktionslösung im stationären Zustand betrug 2,72, das erhaltene Homopolymerisat wies einen K-Wert von 16, ein Molgewicht von ca. 3000 und einen Schwefelgehalt von 5,8 % auf.

Beispiel 9

Es wurde wiederum die Vorrichtung gemäß Beispiel 1 benutzt. Als Vorlage dienten 2022 ml Wasser mit 2640 mg  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 8,2 ml einer 10 %igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 45,8 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  gelöst in 1200 ml Wasser und 126 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  gelöst in 970 ml Wasser. Pro Stunde wurden dosiert:

1. 303,9 ml Acrylnitril
2. 472,4 ml dest. Wasser mit 1126 mg  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 3,5 ml einer 10 %igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 25 3. 39,2 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  gelöst in 1000 ml Wasser
4. 107,8 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  gelöst in 320 ml Wasser.

Die Reaktionsmischung zeigte im stationären Zustand einen pH-Wert von 1,75, das erhaltene Polymerisat einen K-Wert von 19, ein Molgewicht  $M_v$  von ca. 3700 und einen Schwefelgehalt von 2,86 %.

In den nachfolgenden Beispielen 10 bis 13 wird der Einfluß 35 von Veränderungen bei den einzelnen Parametern deutlich gemacht.

Beispiel 10

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch nur noch eine Menge von 34,4 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  pro Stunde zudosiert wurde. Durch diese Veränderung wurde das Gewichtsverhältnis 5 Katalysator zu Aktivator von 1:12 auf 1:4 verringert. Auch bei der Vorlage wurde nur noch ein Drittel der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Menge (48,7 g) eingesetzt. Unter diesen Bedingungen stellte sich ein stationärer Zustand ein, bei dem die Reaktionsmischung einen pH-Wert von 2,53 zeigte. Das erhaltene Polymerisat wies jedoch nicht mehr 10 einen K-Wert von 34, sondern von 44 auf.

Beispiel 11

Der Ansatz des Beispiels 3 wurde wiederholt, wobei jedoch durch Verdoppelung der pro Stunde abgezogenen Reaktions- 15 mischung von 2100 ml auf 4200 ml und eine entsprechende Steigerung der zudosierten Mengen auf das Doppelte die Verweilzeit des Beispiels 3 von 2 Stunden bei diesem Beispiel 11 auf 1 Stunde reduziert wurde. Im einzelnen wurden pro Stunde die folgenden Mengen dosiert:

- 20 1. 1222 ml Monomergemisch
2. 1052 ml Wasser mit 186,8 mg  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 5,6 ml 10 %iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$
3. 21,6 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  gelöst in 640 ml Wasser
4. 518,4 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  gelöst in 1280 ml Wasser

25 Im stationären Zustand zeigte die Reaktionsmischung einen pH-Wert von 2,75. Unter diesen Umständen wurde ein Copolymerisat erzeugt, das nicht mehr einen K-Wert von 28, sondern einen von 31 aufwies.

Beispiel 12

Das Beispiel 11 wurde wiederholt, wobei jedoch die Menge an zudosiertem Mohr'schen Salz von 186,8 mg auf 18,7 mg pro Stunde reduziert wurde. Entsprechend wurde in der Vorlage die Menge dieser Substanz auf 26,4 mg verringert. Unter diesen Bedingungen 35 wurde ein Copolymerisat erhalten, das einen K-Wert von 45 zeigte, also außerhalb des beanspruchten Bereiches lag.

Beispiel 13

Es wurde das Beispiel 4 wiederholt, wobei jedoch die Menge an Katalysator und Aktivator vermindert wurde, das Verhältnis von Katalysator zu Aktivator jedoch unverändert 5 1:24 blieb. Beim Beispiel 13 wurden stündlich nur 8,6 g  $K_2S_2O_8$  und 206,4 g  $Na_2S_2O_5$  zugegeben. Auch der Gehalt an Katalysator und Aktivator in der Vorlage wurde entsprechend reduziert auf 12,2 g  $K_2S_2O_8$  und 292,3 g  $Na_2S_2O_5$ . Der pH-Wert der Lösung im stationären Zustand wurde zu 2,86 gemessen. Das erhaltene Polymerisat wies jedoch 10 einen K-Wert von 27 und nicht mehr 23, wie im Beispiel 4, auf.

Beispiel 14

In einem 4 l-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in 2490 ml Wasser 192 g NaOH-Plätzchen aufgelöst. 15 Die 7,16 %ige Natronlauge wurde zum Sieden erhitzt und anschließend innerhalb von 15 Minuten in drei Portionen insgesamt 318 g des Copolymerisates aus Acrylnitril-Acrylsäuremethylester mit dem K-Wert 34 zugegeben, das gemäß Beispiel 1 erhalten wurde. Zu Beginn der heftigen 20 Reaktion, die unter Ammoniakentwicklung abläuft, verfärbt sich die Suspension tiefrot. Bei weiterem Erhitzen entsteht dann eine homogene gelbe Lösung. Die Verseifung wurde nach 6 Stunden beendet. Die Hydrolysatlösung zeigte folgende Eigenschaften:

25 Feststoffgehalt 19,2 %  
Reststickstoff 0,9 %  
acidimetrisch bestimmbarer Carboxylgruppen 5,5 %

30 Die Hydrolyse wurde wiederholt, nur wurde das Molverhältnis von Nitrilgruppen zu NaOH von 1:0,8 auf 1:1,2 angehoben. Der höhere Alkaligehalt führte zu einer heftigeren Reaktion. Die erhaltene Hydrolyselösung zeigte folgende Werte:

35 Feststoffgehalt 22,9 %  
Gehalt an Reststickstoff 0,5 %  
Gehalt an COOH-Gruppen 6,9 %.

Beispiel 15

In einem 1 l-Dreihalskolben wurden in 392 ml Wasser 30,2 g NaOH gelöst, zum Sieden erhitzt und portionsweise 157,6 g eines feuchten Acrylnitril-Homopolymerisates aus dem

5 Beispiel 7 zugegeben. Das feuchte Polymerisat war mit einem Feststoffgehalt von 32 % als Zentrifugenrückstand angefallen und wies einen K-Wert von 15 auf. Das Material wurde wiederum 6 Stunden lang kochend unter Rückflußverseift, das Nitrilgruppen:NaOH-Molverhältnis betrug  
10 1:0,8.

Beispiel 16

Das Verseifungsprodukt nach Beispiel 14 wurde für den Einsatz als Ablagerungsverhinderer (scale inhibitor) nach  
15 der Labortestmethode NACE-Standard TM/03/74 geprüft.

Hierbei wird der Anteil des in der Lösung vorhandenen  $\text{CaSO}_4$  bzw.  $\text{CaCO}_3$  bei der Zugabe von Inhibitoren gegenüber einer Blindprobe bestimmt.

$\text{CaSO}_4$ -Test: Benötigt werden zwei Lösungen, die Lösung A)

20 mit 7,5 g/l NaCl und 11,1 g/l  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sowie eine Lösung B) mit 7,5 g/l NaCl und 10,66 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Jeweils 50 ml der Lösung A) und B) werden in einer Flasche vermischt und nach Zugabe einer vorgegebenen Menge an Verseifungsprodukt fest verschlossen, durchgeschüttelt und bei 71°C  
25 72 Stunden lang temperiert. Anschließend wurde sehr vorsichtig 1 ml der über dem  $\text{CaSO}_4$ -Niederschlag stehenden klaren, kristallfreien Lösung entnommen, in einem Kolben verdünnt und der Gehalt an vorhandenen Calciumionen in der entnommenen Probe komplexometrisch bestimmt.

30  $\text{CaCO}_3$ -Test: Auch hierfür werden zwei Lösungen benötigt.

Die Lösung A) enthält 12,15 g/l  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 3,68 g/l  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 33 g/l NaCl während die Lösung B) 7,36 g  $\text{NaHCO}_3$  und 0,0294 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 33 g/l NaCl enthält.

Beide Lösungen werden zunächst mit  $\text{CO}_2$  gesättigt und dann

35 jeweils 50 ml der beiden Lösungen miteinander vermischt, mit gemessenen Mengen an Verseifungsprodukt versetzt und weiter wie bei dem  $\text{CaSO}_4$ -Test behandelt.

Die Ergebnisse des  $\text{CaSO}_4$ -Tests und des  $\text{CaCO}_3$ -Tests bei Zusatz von Hydrolyselösungen, die gemäß Beispiel 14 erhalten wurden, wobei noch eine weitergehende Variation des Nitrilgruppen-NaOH-Molverhältnisses vorgenommen wurde, 5 sind in den Tabellen 1 und 2 festgehalten. In den Tabellen ist neben dem genannten Molverhältnis der Gehalt an Calciumionen in mg/l in der überstehenden Lösung nach Zugabe einer entsprechenden Menge an Hydrolysatlösung wiedergegeben. Die Hydrolysatlösungen können etwa als 15 %ig angesehen werden. 10 Die Schwankungen der Meßwerte sind aller Wahrscheinlichkeit nach auf mitgerissene kleinste Calciumsulfat- oder Calciumcarbonatkriställchen bei der Probenahme zurückzuführen.

15 Beispiel 17:

Das Beispiel 16 wurde wiederholt, jedoch jetzt unter Zusatz einer Hydrolyselösung gemäß Beispiel 15. Auch hier wurden noch verschiedene Läufe untersucht, die bei einem unterschiedlichen Molverhältnis von Nitrilgruppen zu NaOH bei 20 der Verseifung anfielen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 festgehalten worden. Wie bei dem vorhergehenden Beispiel wurde wiederum eine Wirksamkeit bei dem  $\text{CaSO}_4$ -Test bis herunter zu 0,5 ppm einer ca. 15 %igen Hydrolysatlösung gefunden. Ein Einfluß des Molverhältnis 25 von Nitrilgruppen zu NaOH bei der Verseifung scheint beim  $\text{CaSO}_4$ -Test keine Rolle zu spielen. Im Gegensatz dazu ist aus der Tabelle 4, dem  $\text{CaCO}_3$ -Test, zu entnehmen, daß ein höheres Nitrilgruppen/NaOH-Verhältnis zu einem wirksameren Produkt führt.

0135727

TABLE 1  $\text{CaSO}_4$ -Test:

Lauf	Molverhältnis Nitrilgr./ NaOH	Gehalt an $\text{Ca}^{++}$ -Ionen in mg/1 nach Zugabe einer ca. 15 %igen Hydrolysatlösung in ppm (Blindprobe)				
		0	10	5	3	1
		0.1	0.5	1	0.5	0.1
a	1 : 0.8	3620	5400	5090	5360	5260
b	1 : 1	3600	4980	5140	5390	5170
c	1 : 1.2	3620	5100	5390	5280	5230
d	1 : 1.5	3670	5100	5170	5050	5180

Maximal konnten 5535 mg  $\text{Ca}^{++}$ /1 enthalten sein

TABLE 2  $\text{CaCO}_3$ -Test:

Lauf	Molverhältnis Nitrilgr./ NaOH	Gehalt an $\text{Ca}^{++}$ -Ionen in mg/1 nach Zugabe einer ca. 15 %igen Hydrolysatlösung in ppm (Blindprobe)				
		0	10	5	3	1
		0.1	0.5	1	0.5	0.1
a	1 : 0.8	3100	3730	3740	3690	3640
b	1 : 1	3160	3900	4040	4100	4070
c	1 : 1.2	3200	4100	4190	4230	4190
d	1 : 1.5	3160	4340	4120	4300	3940

Maximal konnten 5000 mg  $\text{Ca}^{++}$ /1 enthalten sein.

TABELLE 3  $\text{CaSO}_4$ -Test:

Molverhältn. Gehalt an  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen in mg/1 nach Zugabe einer ca. 15 %igen Hydrolysatlösung in ppm  
 Lauf Nitrilgr./  
 NaOH 0  
 (Blindprobe)

		1	2	3	1	0,5	0,1
e	1 : 0,8	3520	5100	5090	5100	5030	3630
f	1 : 1,5	3520	5170	5220	5360	5280	5150
g	1 : 2,0	3590	5100	4980	5250	5080	5110

Maximal konnten 5140 mg  $\text{Ca}^{++}$ /1 vorhanden sein.

TABELLE 4  $\text{CaCO}_3$ -Test:

Molverhältn. Gehalt an  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen in mg/1 nach Zugabe einer ca. 15 %igen Hydrolysatlösung in ppm  
 Lauf Nitrilgr./  
 NaOH 0  
 (Blindprobe)

		1	2	3	1	0,5	0,1
e	1 : 0,8	3080	3340	3560	3290	3320	3200
f	1 : 1,5	3080	3950	4230	4020	3640	3480
g	1 : 2,0	3200	4100	4230	3900	4040	3720

Maximal konnten 5000 mg  $\text{Ca}^{++}$ /1 gefunden werden.

PATENTANSPRÜCHE:

HOE 83/F 157

1. Homo- oder Copolymerisat des Acrylnitrils aus wenigstens 60 Gew.-% Acrylnitrileinheiten und bis zu 40 Gew.-% aus mit Acrylnitril copolymerisierbaren Einheiten, dadurch gekennzeichnet, daß diese Polymerisate einen K-Wert nach Fikentscher von 34 bis 15 und einen Gesamtgehalt an Sulfonat- und Sulfat-Endgruppen, die nicht aus Sulfonat- oder Sulfat-gruppenhaltigen Co-monomeren herrühren, von 250 bis 1000 Milliäquivalent pro kg Polymerisat bei einem Gehalt an Sulfonatendgruppen von 180 bis 900 Milliäquivalent pro kg Polymerisat aufweisen.

2. Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Homo- oder Copolymerisaten des Acrylnitrils aus mindestens 60 Gew.-% Acrylnitrileinheiten und bis zu 40 Gew.-% aus mit Acrylnitril copolymerisierbaren Einheiten durch kontinuierliche oder halbkontinuierliche Fällungspolymerisation mittels eines Redoxsystems in wäßrigem Medium bei pH-Werten von 1,5 bis 4,0, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei einer Monomerkonzentration von 12 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die in der gleichen Zeiteinheit zudosierten Menge an Wasser und Monomeren durchgeführt wird, das Redoxsystem aus einem Persulfat-Katalysator in Konzentrationen von 0,5 bis 2,5 Gew.-%, gerechnet als  $S_2O_8^{2-}$ , einem Sulfit-Aktivator in Konzentrationen von 5 bis 25 Gew.-%, gerechnet als  $S_2O_5^{2-}$ , und Eisenionen als Beschleuniger in Konzentrationen von  $6 \times 10^{-4}$  bis  $2 \times 10^{-2}$  Gew.-%, bezogen jeweils auf die in der gleichen Zeiteinheit zudosierten Menge an Wasser, besteht und das Gewichtsverhältnis Persulfat-Katalysator zu Pyrosulfit-Aktivator von 1:2 bis 1:30 eingestellt wird, die mittlere Verweildauer der Monomeren in der Reaktionsmischung 1 bis 4 Stunden beträgt und die Werte der Konzentrationen von Monomeren, Katalysator, Ak-

tivator, Beschleuniger sowie das Katalysator/Aktivator-Verhältnis und die Verweilzeit so aufeinander abgestimmt werden, daß die erhaltenen Polymerisate einen K-Wert nach Fikentscher von 34 bis 15 aufweisen.

5

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei Temperaturen von 30 bis 65°C durchgeführt wird.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Verweilzeit der Monomeren in der Reaktionsmischung während der Polymerisation 1,5 bis 2,5 Stunden beträgt.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Kaliumpersulfat, als Aktivator Natriumpyrosulfit und als Beschleuniger Mohrsches Salz verwendet wird.
- 20 6. Verwendung der Polymerisate gemäß Anspruch 1 nach einer Hydrolyse als Emulgatoren, Dispergatoren bzw. Hilfsmittel insbesondere als Ablagerungsverhinderer (scale inhibitor) bei Tiefbohrungen und bei der Erdölförderung.

Patentansprüche für Österreich:

1. Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Homo- oder Copolymerisaten des Acrylnitrils aus mindestens 60 Gew.-% Acrylnitrileinheiten und bis zu 40 Gew.-% aus mit Acrylnitril copolymerisierbaren Einheiten durch kontinuierliche oder halbkontinuierliche Fällungspolymerisation mittels eines Redoxsystems in wässrigem Medium bei pH-Werten von 1,5 bis 4,0, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei einer Monomerkonzentration von 12 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die in der gleichen Zeiteinheit zudosierten Menge an Wasser und Monomeren durchgeführt wird, das Redoxsystem aus einem Persulfat-Katalysator in Konzentrationen von 0,5 bis 2,5 Gew.-%, gerechnet als  $S_2O_8^{2-}$ , einem Sulfit-Aktivator in Konzentrationen von 5 bis 25 Gew.-%, gerechnet als  $S_2O_5^{2-}$ , und Eisenionen als Beschleuniger in Konzentrationen von  $6 \times 10^{-4}$  bis  $2 \times 10^{-2}$  Gew.-%, bezogen jeweils auf die in der gleichen Zeiteinheit zudosierten Menge an Wasser, besteht und das Gewichtsverhältnis Persulfat-Katalysator zu Pyrosulfit-Aktivator von 1:2 bis 1:30 eingestellt wird, die mittlere Verweildauer der Monomeren in der Reaktionsmischung 1 bis 4 Stunden beträgt und die Werte der Konzentrationen von Monomeren, Katalysator, Aktivator, Beschleuniger sowie das Katalysator/Aktivator-Verhältnis und die Verweilzeit so aufeinander abgestimmt werden, daß die erhaltenen Polymerisate einen K-Wert nach Fikentscher von 34 bis 15 aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei Temperaturen von 30 bis 65°C durchgeführt wird.

1. 2. 3. 4. 5.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Verweilzeit der Monomeren in der Reaktionsmischung während der Polymerisation 1,5 bis 2,5 Stunden beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Kaliumpersulfat, als Aktivator Natriumpyrosulfit und als Beschleuniger Mohrsches Salz verwendet wird.
5. Verwendung der nach einem der vorgehenden Ansprüche erhaltenen Polymerisate nach einer Hydrolyse als Emulgatoren, Dispergatoren bzw. Hilfsmittel insbesondere als Ablagerungsverhinderer (scale inhibitor) bei Tiefbohrungen und bei der Erdölförderung.



## Europäisches Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0135727  
Nummer der Anmeldung

EP 84 10 9153

## EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

EINZELNÄGLIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D, A	FR-A-2 225 449 (BAYER)		C 08 F 20/44
A	FR-A-1 061 952 (AMERICAN CYANAMID CO.)		
A	US-A-3 255 158 (H. I. ANTHES)		
A	US-A-2 974 123 (C.C. KETTERER)		
	-----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)
			C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 22-11-1984	Prüfer CAUWENBERG C. L. M.	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelddatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Rechercheoir  
**DEN HAAG**

Abschlußdatum der Recherche  
22-11-1984

CAUWENBERG <sup>Prüfer</sup> C. L. M.

**KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN**

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  
A : technologischer Hintergrund  
O : nichtschriftliche Offenbarung  
P : Zwischenliteratur  
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grun

E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

---

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument